

**Ю. А. Авдеева<sup>1</sup>, И. В. Лужкова<sup>1</sup>, Н. И. Глинских<sup>2</sup>, Т. Н. Доможирова<sup>2</sup>,  
А. Н. Ермаков<sup>1\*</sup>, Л. Х. Аскарова<sup>2</sup>, Ю. Г. Зайнулин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

\*ermakovihim@yandex.ru

## **ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ и $Mo_{0,8}Co_{0,2}N_{0,9}$ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИИ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ TiN–Co**

В процессе плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме нанокристаллических композиций TiC–Co и TiN–Co, обогащенных металлическим молибденом, зафиксировано присутствие метастабильных сложнолегированных по металлической подрешетке нитридов  $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$  и  $Mo_{0,8}Co_{0,2}N_{0,9}$  гексагональной модификации, обеспечивающих существование «core-shell»-структуры. Методом рентгенографии показано, что указанные соединения находятся в вынужденно ориентированном состоянии, обусловленном высокими степенями деформации кристаллической решетки вследствие значительной экстремальности синтеза.

*Ключевые слова:* плазменная переконденсация, метастабильные сложнозамещенные нитриды титана, «core-shell»-структура.

***Yu. A. Avdeeva, I. V. Luzhkova, N. I. Glinskih, T. N. Domozhirova,  
A. N. Ermakov, L. H. Askarova, Yu. G. Zainulin***

## **FORMATION OF METASTABLE PHASES $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$ and $Mo_{0,8}Co_{0,2}N_{0,9}$ IN THE PROCESS OF PLASMA RECONDENSATION OF A MECHANICAL MIXTURE TiN–Co**

The presence of metastable  $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$  and  $Mo_{0,8}Co_{0,2}N_{0,9}$  nitride hexagonal modifications, ensuring the existence of a «core-shell» structure, was detected in the process of plasma recondensation in a low-temperature nitrogen plasma of nanocrystalline TiC–Co and TiN–Co, enriched with metallic molybdenum. It was shown by X-ray diffraction that these compounds are in the forced-oriented state, due to high degrees of deformation of the crystal lattice due to the considerable extremality of the synthesis.

*Keywords:* plasma recondensation, metastable complex-substituted nitrides of titanium, «core-shell»-structure.

Метастабильные сложные нитриды титана и молибдена  $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$  и  $Mo_{0,8}Co_{0,2}N_{0,9}$  впервые были описаны в работе [1], где приведены их некоторые кристаллографические характеристики. Указанные фазы являются полными аналогами фазы  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$ , также описанной в [1]. Позднее, в [2] сложный титан-никелевый нитрид был получен в индивидуальной форме в процессе механохимического синтеза с применением порошков титана и никеля. Размол производился в среде газообразного азота. По данным рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что полученная нанокристаллическая фаза имеет гексагональную структуру (пр.гр. P-6m2). В работе [3] приведены некоторые данные о получении нанокристаллической «core-shell»-структуры  $TiN-Ni$ , где интерметаллид  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  выступал в виде межфазной прослойки на границе взаимонесмачиваемых нитрида титана и никеля. Там же приведены сведения о механизме жидкофазного спекания в вакууме и термическом поведении «core-shell»-структуры в процессе ДТА и ТГА-исследований. В частности, было отмечено, что в процессе жидкофазного спекания в первую очередь происходит плавление  $Ti_{0,7}Ni_{0,3}N$  внутри композитных наночастиц, что впоследствии влечет за собой одновременное растворение как нитрида титана, так и никеля, при этом отмечается значительное понижение температуры спекания с 1380 °C до 1100 °C.

Целью настоящей работы является изучение формирования двух идентичных по кристаллической структуре метастабильных фаз  $Ti_{0,7}Co_{0,3}N$  и  $Mo_{0,8}Co_{0,2}N_{0,9}$  в процессе плазменной переконденсации механических смесей нитрида и карбида титана с кобальтом (соотношение по массе 1 : 1), обогащенных металлическим молибденом, в процессе формирования нанокристаллических «core-shell»-структур  $TiC-Co$  и  $TiN-Co$ .

Плазменная переконденсация нанокompозитных частиц производилась на установке мощностью 25 кВт, производительность методики составляла 200 г/час. Полученные фракции нанокompозиций были капсулированы на заключительной стадии синтеза с целью понижения их химической активности для длительного хранения в нормальных условиях.

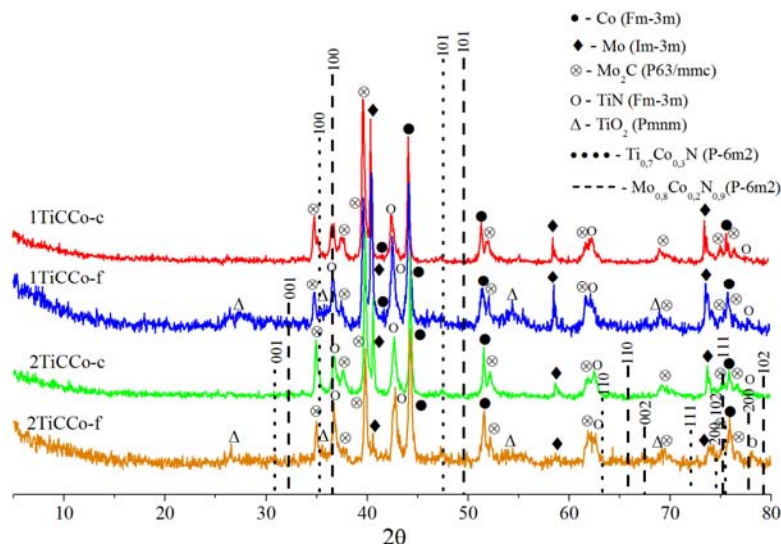


Рис. 1. Рентгенограммы фракций TiC–Co, полученных в результате плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

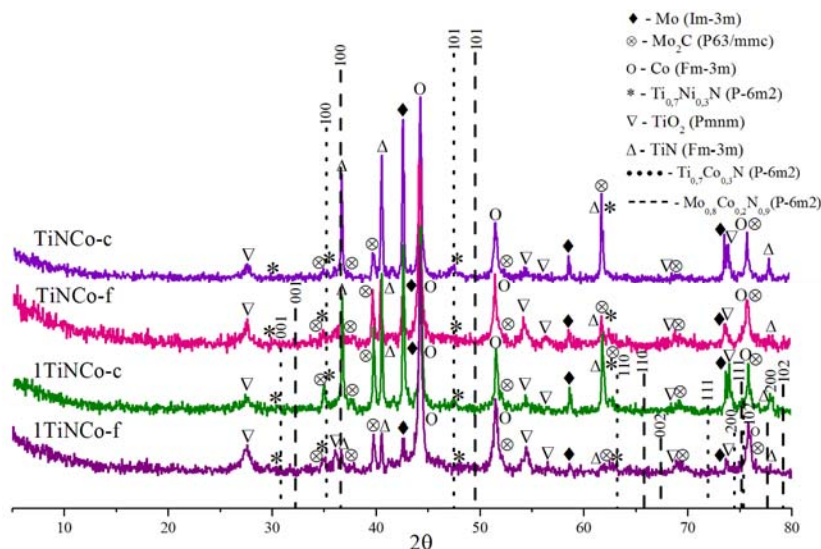


Рис. 2. Рентгенограммы фракций TiN–Co, полученных в результате плазменной переконденсации в низкотемпературной азотной плазме

Аппаратурная аттестация всех нано- и ультрадисперсных порошков методом рентгенографии (рис.1, 2) показала, что помимо зафиксированных нитридов и карбидов титана, металлических кобальта и молибдена, во всех фракциях присутствуют фазы  $\text{Ti}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{N}$  и  $\text{Mo}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{N}_{0,9}$  (пр.гр. P-6m2) гексагонального характера (рис. 1, 2).

Исходя из сведений [4], где показано, что плазмохимический синтез в условиях низкотемпературной азотной плазмы является квазиравновесным химическим процессом, в условиях которого формируются нанокристаллические порошки со структурой «ядро-оболочка».

Основным вопросом фазообразования нанокompозиций TiC–Co и TiN–Co является смачиваемость поверхностей TiN и Mo<sub>2</sub>N расплавами молибдена и кобальта, присутствующими в наночастицах по данным рентгенофазового анализа (рис. 1, 2). Из литературных источников (см. например [5]) известно, что нитридные соединения элементов IV–VIA подгрупп в комплектном стехиометрическом состоянии практически не смачиваются расплавами кобальта, а для нитрида молибдена данные такого характера вообще отсутствуют. В этом случае можно отметить положительную роль формирования метастабильных сложнолегированных нитридов титана Ti<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>N и молибдена Mo<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>N<sub>0,9</sub> на основе сильнодефектного кубического нитрида титана, предположительно состава TiN<sub>0,7</sub> и гексагонального δ-MoN (пр.гр. P-6m2).

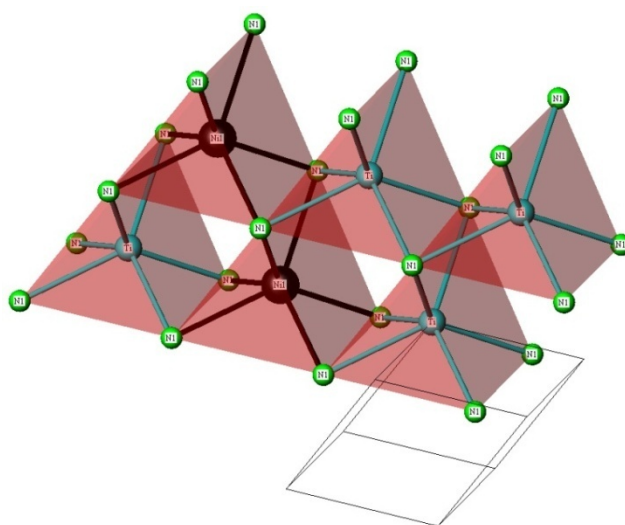


Рис. 3. Модель призматической координации титан-кобальтового нитрида Ti<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>N с приведенной элементарной ячейкой

Характерной особенностью присутствующих метастабильных сложнолегированных нитридов является их вынужденная ориентация, вследствие деформационных процессов на уровне кристаллических решеток, которые по данным [6], способствуют как уширению, так и смене интенсивностей рентгеновских линий. В условиях формирования «core-shell»-структур типа тугоплавкое ядро (TiN) – металлическая оболочка (Co) в нанокристаллических композициях TiC–Co и TiN–Co, учитывая несмачиваемость нитридных комплектных фаз расплавом кобальта, промежуточные фазы Ti<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>N и Mo<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>N<sub>0,9</sub> подвергаются двусторонней деформации. В этом случае, как показали рентгенографические исследования, можно отметить, что сложнолегированные нитриды титана и молибдена ориентированы по плоскостям (100) для Mo<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>N<sub>0,9</sub>, и (101) для Ti<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>N (рис.3). Ввиду того, что указанные грани являются составляющими кубической и гексагональных ячеек, можно предположить, что кристаллизация

сложнолегированных нитридов происходит на этих плоскостях. При этом, данное утверждение требует дополнительных доказательств, в частности с применением просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

*Авторы выражают благодарность к.т.н. Добринскому Э.К. (ФГУП ГНИИХТЭОС) за помощь в проведении экспериментов по плазменной переконденсации механической смеси TiN–Co и TiC–Co.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schönberg N. The tungsten carbide and nickel arsenide structures / N. Schönberg // Acta Metallurgica. 1954. V. 2. P. 427–432.
2. Bhaskar U. K. Microstructural evolution of nanostructured  $\text{Ti}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{N}$  prepared by reactive ball-milling / U. K. Bhaskar, S. K. Pradhan // Materials research bulletin. 2013. V. 48. P. 3129–3135.
3. Особенности фазообразования в системе TiN–Ni после плазмохимической обработки никелида титана и спекания полученной композиции / А. Н. Ермаков [и др.] // Материаловедение. 2011. № 3. С. 34–38.
4. Бородин В. И. Низкотемпературная плазма в процессах получения металлов / В. И. Бородин // Материалы лекций и докладов Школы-семинара «Методы и техника экспериментального исследования процессов самоорганизации упорядоченных структур в плазменно-пылевых образованиях» и Школы молодых учёных «Актуальные проблемы приложений физики низкотемпературной плазмы». 2003. 10 с.
5. Косолапова Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочное издание / Т. Я. Косолапова. Москва : Металлургия, 1986. 928 с.
6. Фульц Б. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов / Б. Фульц, Дж. М. Хау. Москва : Техносфера, 2011. 904 с.